

## 日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

12.07.00

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 9月16日

REC'D 04 SEP 2000

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第262139号

WIPO

PCT

出 願 人

Applicant (s):

松下電器産業株式会社

09/787774

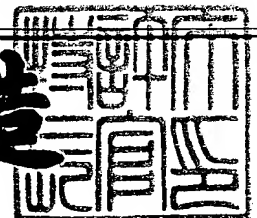
PRIORITY  
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

2000年 8月18日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3064530

【書類名】 特許願  
 【整理番号】 2260010016  
 【提出日】 平成11年 9月16日  
 【あて先】 特許庁長官殿  
 【国際特許分類】 H01M 4/24  
 【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式  
 会社内

【氏名】 古屋 諭

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式  
 会社内

【氏名】 浅野 剛太

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式  
 会社内

【氏名】 宮久 正春

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式  
 会社内

【氏名】 潮崎 文史

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式  
 会社内

【氏名】 稲葉 吉尚

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

BEST AVAILABLE COPY

【代理人】

【識別番号】 100097445

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩橋 文雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100103355

【弁理士】

【氏名又は名称】 坂口 智康

【選任した代理人】

【識別番号】 100109667

【弁理士】

【氏名又は名称】 内藤 浩樹

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011305

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9809938

【プルーフの要否】 不要

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 明細書

【発明の名称】 アルカリ蓄電池とそれに用いる正極板の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 帯状の正極板と負極板との間にセパレータを介在させて渦巻状に巻回した極板群をケース内に収納して前記ケース上部を封口板で密閉するアルカリ蓄電池において、前記正極板は、三次元的に連なる空間を有する帯状の金属多孔体の一方の面にノズルを接近させ、このノズルから前記一方の面に向けて吐出させた活物質が他方の面にまでは貫通しないように充填されるとともに他方の面の少なくとも大部分の面には充填されていないものであって、前記一方の面には、全面に連続する流線形の凹部と凸部を点対称に交互に有し、前記正極板は前記一方の面を外側にして巻回されているアルカリ蓄電池。

【請求項 2】 流線形の凹部の最大深さおよび凸部の最大高さは、それぞれ 0.05～0.40 mm である請求項 1 記載のアルカリ蓄電池。

【請求項 3】 流線形の凹部と凸部の幅は、それぞれ 0.30～1.0 mm である請求項 1 記載のアルカリ蓄電池。

【請求項 4】 ニッケル酸化物を主とする活物質を水と結着剤とともに混練して活物質ペーストを作製し、このペーストを三次元的に連なった空間を有する帯状の金属多孔体の一方の面にノズルを接近させ、このノズルから前記一方の面に向けて吐出させた活物質が他方の面にまでは貫通しないように充填されるとともに他方の面に少なくとも大部分の面には充填されていないように電極を作製し、この電極を乾燥してプレスした後、少なくとも一方のロールが流線形の凸部を有するプレスロール間をベルトまたは鉄板を介して通過させることにより、前記一方の面に全面に連続する流線形の凹部と凸部を点対称に交互に有するアルカリ蓄電池用正極板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、正極と負極の両者間にセパレータを介して、渦巻状に巻回した極板群を有するアルカリ蓄電池に関し、特にその極板の形態を改良し、内部短絡を防

止することに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、機器のポータブル化、コードレス化が急速に進む中、これらの電源として小型且つ軽量で高エネルギー密度を有する二次電池への要望が高まりつつある。市場では、とくに高容量で、安価な二次電池が要望されている。このため、ニッケル-水素蓄電池やニッケル-カドミウム蓄電池などに代表されるアルカリ蓄電池のコストダウンと市場での信頼性向上が強く要望されている。

【0003】

従来このようなアルカリ蓄電池は、水酸化ニッケルを主活物質とする正極板と負極板と、この両者間に介在して電氣的に絶縁するセパレータとを渦巻状に巻回して構成した極板群を金属製電池ケースに収納し、この極板群にアルカリ電解液が所定量注入された後、電池ケース上部を正・負いずれか一方極の端子を兼ねた封口板で密閉して構成される。

【0004】

ここでの正極板は、水酸化ニッケルを主とする活物質を水と水溶性の結着剤とともに混練して活物質ペーストを作製し、これをニッケルからなるスポンジ状基板に充填して乾燥した後、プレスして厚みを均一にするとともに活物質の充填密度を高め、次いで少なくとも片面に巻回を容易にする筋状凹部を設けて巻回時のクラックの発生を抑制していた。その筋状凹部は、ロールプレス機表面に鏡面对称の筋状凸部を設け、正極板乾燥後に両面にプレスすることにより得るということが特開平5-41211号公報等の開示されている。つまり、正極板の両面に図4に示すように、平坦部と平坦部の間に台形または半楕円形状の凹部を設けるものであった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記従来の正極板を用いると、スポンジ状基板の両面から活物質ペーストを充填するため、活物質ペーストに押された空気が正極板内に残るため、均一に活物質ペーストを充填できなかった。また、正極板内の活物質の充填

が不均一であるため、ロールプレス機表面に鏡面对称の筋状凸部を設け、正極板乾燥後に両面プレスすることにより筋状凹部を形成すると、正極板充填密度の疎密で筋状凹部の深さが不均一となる。

#### 【0006】

このため、この正極板と負極板の間にセパレータを介在させて渦巻状に巻回した極板群を構成すると、巻回時に筋状凹部にかかる応力が不均一となる。このとき、筋状凹部が十分に拡がっている部分は、実質的にペースト状活物質の外表面に伸びを生じさせたことと同様になり、外表面のペースト状活物質にクラックが発生することなく渦巻状に巻回できるが、筋状凹部が十分に拡がっていない部分は、ペースト状活物質の外表面に伸びを生じさせることができずにペースト状活物質の外表面にクラックが生じるため、活物質が脱落する。その結果、脱落した活物質が正極板と負極板の間に介在しているセパレータを突破り内部短絡を引き起こすという問題があった。

#### 【0007】

また、正極板に充填された活物質が不均一に充填されているため、活物質の充填が疎になっている部分では、ロールプレス機表面に鏡面对称の筋状凸部を設け、正極板乾燥後に両面にプレスすることにより筋状凹部を形成するとスポンジ状基板の骨格の一部を破断することがあり、この破断した骨格が活物質外表面に突出しセパレータを突き破ることによって正極板と負極板が接触するという内部短絡を引き起こすという問題もあった。また、巻回時に筋状凸部の角が巻回面から突出するために緊縛度が増し、ケース挿入不良が発生するという課題がある。

#### 【0008】

本発明は、上記の課題を解決し、特に巻回時の正極板のクラックを抑制し、この正極板のクラックに起因する内部短絡のないアルカリ蓄電池の製造方法を提供することを目的とする。

#### 【0009】

##### 【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために本発明のアルカリ蓄電池用正極板は、ニッケル酸化物を主とする活物質を水と結着剤とともに混練して活物質ペーストを作製し、こ

のペーストを三次元的に連なった空間を有する帯状のスポンジ状金属多孔体の一方の面にノズルを接近させ、このノズルから前記一方の面に向けて吐出させた活物質が他方の面にまでは貫通しないように充填されるとともに他方の面の少なくとも大部分の面には充填されていないように電極を作製し、この電極を乾燥してプレスした後、再びこの電極を湿らせ、充填面側に半楕円状の筋状凸部を有するプレスロール間をベルトまたは鉄板を介して通過させることにより、前記一方の面に連続する流線形の凹部と凸部を点対称に交互に形成するものである。

## 【 0 0 1 0 】

この正極板と負極板の間にセパレータを介在させて、この正極板は前記一方の面を外側にして巻回させて渦巻状極板群を構成し、これをケースに収納し、このケース内にアルカリ電解液を注入してケースの上部を密閉したアルカリ蓄電池を構成するものである。

## 【 0 0 1 1 】

これによって、正極板と負極板との接触による内部短絡を抑制した優れたアルカリ蓄電池を提供することができる。

## 【 0 0 1 2 】

## 【発明の実施の形態】

本発明の請求項 1 記載の発明は、帯状の正極板と負極板との間にセパレータを介在させて渦巻状に巻回した極板群をケース内に収納して前記ケース上部を封口板で密閉するアルカリ蓄電池の製造方法において、前記正極板は、三次元的に連なる空間を有する帯状の金属多孔体の一方の面にまでは貫通しないように充填されるとともに他方の面の少なくとも大部分の面には充填されていないものであって、前記一方の面に連続する流線形の凹部と凸部を点対称に交互に有し、前記正極板は前記一方の面を外側にして巻回されているものとした。

## 【 0 0 1 3 】

この正極板は、巻回時に外周側となる面が連続する流線面を有するため、巻回時に正極板にかかる力が流線面凹部に集中し、クラックが各流線面凹部の先端で発生するため均一なクラックを生じさせることができ、かつクラック内部の破断した骨格基板の突出を防止できる。

## 【0014】

したがって、この正極板を用いて負極板とセパレータとで渦巻状に巻回して極板群を構成しても、従来のように巻回時に正極板の主に外周側に発生したクラック内部および近傍の破断した基板骨格がセパレータを貫通して負極と接触し、内部短絡を引き起こすことを防止することができる。また、流線面凸部が流線形であるため、巻回時の正極板の不規則な角張りが無くなり、真円度が向上して極板群のケース挿入が容易になるとともに正極板の角張りによるセパレータの突き破りも防止でき、この極板を用いた電池としては正極と負極とのセパレータの破断による内部短絡を防止できる。

## 【0015】

請求項4に記載の発明は、ニッケル酸化物を主とする活物質を水と結着剤とともに混練して活物質ペーストを作製し、このペーストを三次元的に連なった空間を有する帯状の金属多孔体の一方の面にノズルを接近させ、このノズルから前記一方の面に向けて吐出させた活物質が他方の面にまでは貫通しないように充填されるとともに他方の面に少なくとも大部分の面には充填されていないように電極を作製し、この電極を乾燥してプレスした後、少なくとも一方のロールが流線形の凸部を有するプレスロール間をベルトまたは鉄板を介して通過させることにより、前記一方の面に全面に連続する流線形の凹部と凸部を点対称に交互に有するアルカリ蓄電池用正極板の製造方法である。

## 【0016】

これは、上記のアルカリ蓄電池に用いる正極板の製造方法であり、正極板を乾燥してプレスした後、少なくとも一方のロールが流線形の凸部を有するプレスロール間をベルトもしくは鉄板を介してロールプレスを施すと、連続する流線面が設けることができる。

## 【0017】

また、充放電サイクルの繰り返しによる正極板の膨張によりセパレータが圧縮され、とくに正極板に発生したクラックがセパレータを突破ることによって微小短絡が発生しやすいが、上記のように正極板の一方の面に流線形の凹部と凸部を設けることによって極板の表面に十分な柔軟性を持たせることができ、正極板の



不規則なクラックの発生を抑制することができるので、充放電サイクルを繰り返して行っても、上記の正極板のクラックに起因する微少内部短絡が発生することがなく、長期に渡る信頼性を向上させたアルカリ蓄電池を提供できる。

【0018】

【実施例】

以下に、本発明の具体例を説明する。

【0019】

水酸化ニッケル100重量部に対し、結着剤としてカルボキシメチルセルロース0.2重量部と、全ペーストの25重量%となるように水を加え練合してペースト状活物質を作製した。

【0020】

このペースト状活物質を三次元的に連なった空間を有する帯状の金属多孔体の一方の面にノズルを接近させ、このノズルから前記一方の面に向けて吐出させた活物質が他方の面にまでは貫通しないように充填されるとともに他方の面に少なくとも大部分の面には充填されていないように正極を作製して乾燥した後、プレスして充填密度を高め、幅61mm、厚み0.8mm、長さ110mmの正極板1を作製した。

【0021】

次に正極板1は、その表面に水を噴霧して潤らせた後、図1に示すようなプレスローラa、b間をロールプレスすることにより連続する流線面を設けた。

【0022】

このときのプレスローラaは、直径80mmの鋼製のプレスローラであり、プレスローラbは、凸部間と凹部間のそれぞれのピッチが1.00mm、凸部と凹部のそれぞれの幅が0.5mm、凸部の高さや凹部の深さがそれぞれ0.2mmの鋼製のプレスローラであり、これらのプレスローラa、bは、それぞれ正極板1に対して垂直に配置されている。

【0023】

また、上記の正極板1には、プレスローラ間を通過する際に、正極板1はプレスローラbの溝に食い込んだ状態でプレスローラaに押し付けられ成型されるこ

とによって、正極板 1 の活物質充填面に、図 2 に示すように、凸部間と凹部間のそれぞれのピッチが 1. 0 0 m m、凸部と凹部のそれぞれの幅が 0. 5 m m、凸部の高さ、凹部の深さがそれぞれ 0. 2 m m の流線形の凹部と凸部の面が活物質充填面に形成され、活物質の充填されていない面は金属多孔体が加圧圧縮されて薄い金属層が形成されている。

#### 【 0 0 2 4 】

この正極板 1 と、水素吸蔵合金粉末をパンチングメタルからなる芯材に塗着した、幅 6 1 m m、厚さ 0. 4 m m、長さ 1 4 5 m m の負極板 2 と、この両者間に介在して電氣的に絶縁するセパレータ 3 とを渦巻状に巻回して構成した極板群を鉄にニッケルメッキした電池ケース 4 に挿入し、アルカリ電解液を注入した後、電池ケース 4 の上部を、正極端子を兼ねた封口板 5 で密閉して、H R 1 7 / 6 7 サイズで公称容量 3 8 0 0 m A h の本発明の実施例におけるニッケル-水素蓄電池 A を作製した。この電池の半裁断面図を図 3 に示す。

#### 【 0 0 2 5 】

次に、正極板 1 と同じ材料を用いて正極板を作製し、正極板を水で湿らさずに、またベルト、鉄板を介さずに、ロールプレス機表面に鏡面对称の筋状凸部を設け、正極板乾燥後に両面にプレスすることにより得た。この正極板を用いた以外は、上記の実施例の電池と同じ構成とした比較例のニッケル-水素蓄電池 B を作製した。

#### 【 0 0 2 6 】

上記の電池 A と電池 B をそれぞれ 1 0 0 0 0 個ずつ作製した。このとき、極板群を構成してケースに挿入する工程において、実施例の電池 A においては極板群のケース挿入不良が発生しなかったのに対して、比較例の電池 B は 1 2 個もケース挿入不良が発生した。これは、実施例の電池 A では上記のように正極板の一方の面に流線形の凹部と凸部を設けているので極板の表面に十分な柔軟性を持たせることができるので極板群の真円性が優れておりケース挿入不良がないものと推測できる。一方、比較例の電池 B では正極板の活物質充填面には凸部がなく平坦部と凹部であるため、正極板を巻回した際に正極板の角張りが巻回面から突出するため真円性が低下し、ケース挿入不良が発生したものと推測される。

## 【0027】

また、電池Aと電池Bのそれぞれを初期の充放電を施した後に、端子電圧が1.20～1.35Vの電池を良品の基準として、A、Bの電池それぞれ10000個を電圧検査した。実施例の電池Aは10000個全て1.24～1.30Vの電圧の範囲であるのに対し、比較例の電池Bは、1.20Vより低い電圧の電池が65個も発生し、特に0.00～0.10Vの電池電圧のものが60個もあった。

## 【0028】

この比較例の電池Bの電圧不良品65個を分解して調査すると、正極板の外周側において不規則なクラックが発生しており、クラック内部および近傍において、破断した基板骨格がセパレータを突破り負極板と接触して内部短絡を引き起こしていた。

## 【0029】

この比較例では、筋状凹部の深さがばらつき、巻回時に筋状凹部にかかる力が分散するため、筋状凸部、あるいは筋状凹部中央部、もしくは巻回面近傍でクラックが発生し、破断した基板骨格が突出してリーク不良となったものである。

## 【0030】

実施例の正極板1では、水で湿った状態で、かつベルトを介してプレスローラ間を通過しているため、均一な深さ、均一な形状の流線面が形成されており、巻回時に正極板にかかる応力が流線面凹部の先端に集中し、クラックがそこで規則的に発生するため均一なクラックとなり、かつクラック内部の芯材突出がないため、内部短絡を引き起こすことがないものと推定される。

## 【0031】

また、上記の実施例では正極板1の流線面の凸部高さおよび凹部の深さを0.2mmとしたが、0.05mmを下回ると、巻回時に流線面凸部でクラックが発生し、また0.4mmを上回ると、処理時の基板の凹部の骨格破断が大きく、基板抵抗が上昇するため、流線面の凸部高さおよび凹部の深さとしては、0.05～0.4mmが好ましい。

## 【0032】

BEST AVAILABLE COPY

また、上記の実施例では正極板 1 の流線面の凸部および凹部の幅を 0. 5 mm としたが、この幅は、0. 3 mm を下回ると、巻回時に極板にかかる応力が分散し、規則的なクラックの発生しない部分が生じる。また、1 mm を上回ると、凸部でクラックが発生するため、流線面の凸部および凹部の幅としては 0. 3 ~ 1. 0 mm が好ましい。

#### 【0033】

##### 【発明の効果】

以上のように本発明のアルカリ蓄電池では、渦巻状の極板群を構成する前に、正極板を水に湿らせて筋状凸部を有するロールと鉄製ロール間を通過させて充填面に均一な形状、深さの筋状凹部を形成するので、巻回時に外周側が伸長されても、クラックが流線面凹部で発生するため、正極板の不規則なクラック発生とクラック内部の破断した基板突出を抑制することができる。

#### 【0034】

したがって、この正極板を用いて負極板とセパレータとで渦巻状の極板群を構成しても、正極板のクラック内部および近傍の破断した基板骨格がセパレータを貫通して負極と接触し、内部短絡を引き起こすことを防止できる。

#### 【0035】

また、流線面凸部が流線形であるため、巻回時の正極板の不規則な折れによる角張りが無くなるため、真円性が向上するとともに、極板群のケースへの挿入が容易になる。

##### 【図面の簡単な説明】

##### 【図 1】

本発明の実施例における正極板の活物質充填面に流線形の凹部と凸部の面を形成するプレスローラ a, b の模式図

##### 【図 2】

同正極板 1 の断面図

##### 【図 3】

同ニッケル-水素蓄電池 A の半裁断面図

##### 【図 4】

BEST AVAILABLE COPY

従来の正極板の断面図

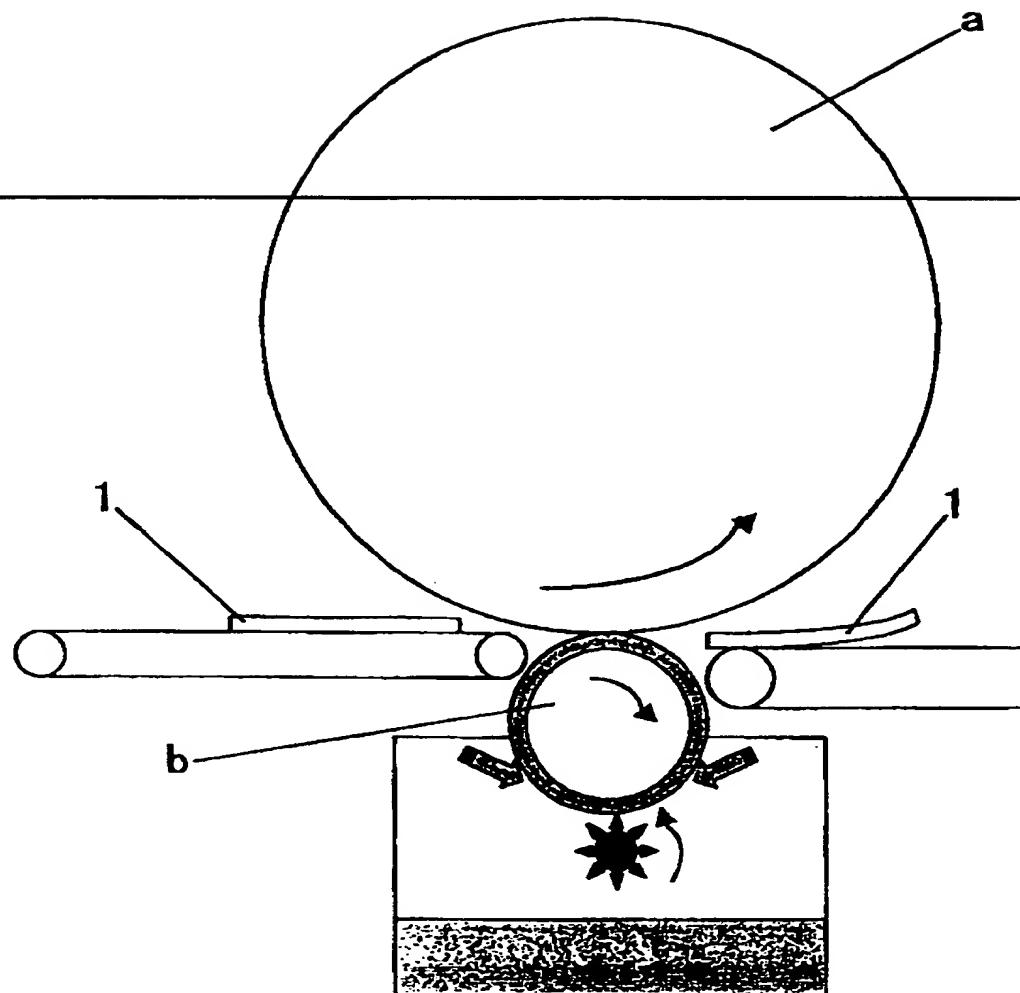
【符号の説明】

- 1 正極板
  - 2 負極板
  - 3 セパレータ
  - 4 電池ケース
- 
- 5 封口板
  - 6 従来の正極板

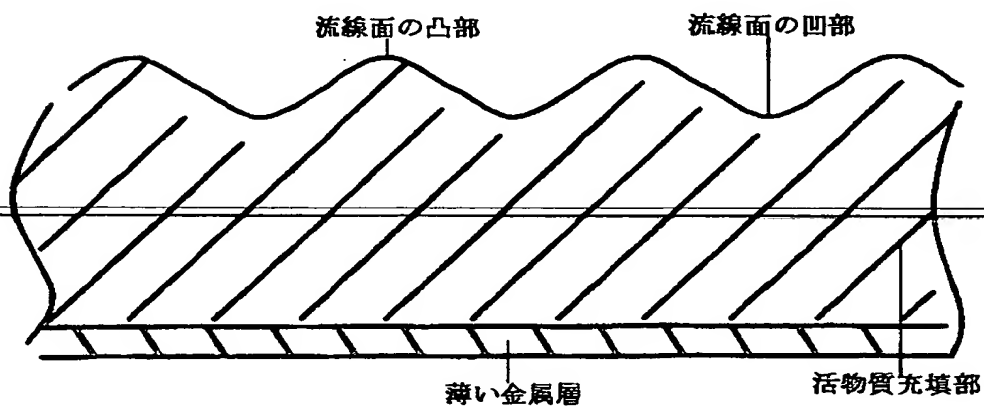
BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 図面

【図 1】

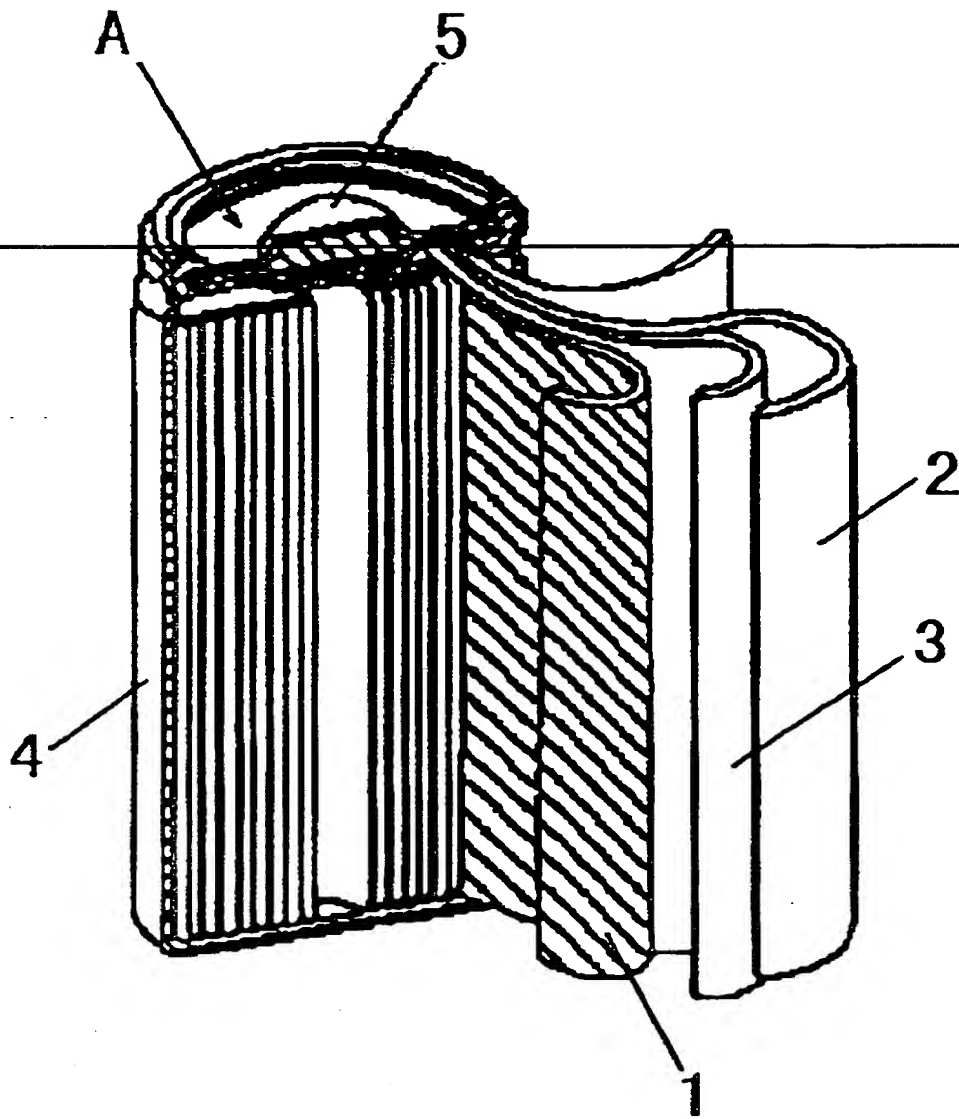


【図 2】



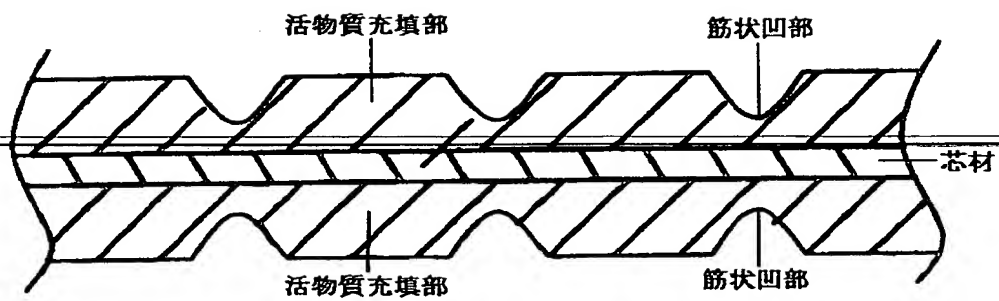
BEST AVAILABLE COPY

【図 3】



BEST AVAILABLE COPY

【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 正極板のクラックを抑制して、正極板と負極板の微少短絡のないアルカリ蓄電池を提供する。

【解決手段】 帯状の正極板と負極板との間にセパレータを介在させて渦巻状に巻回した極板群をケース内に収納して前記ケース上部を封口板で密閉するアルカリ蓄電池において、前記正極板は、三次元的に連なる空間を有する帯状の金属多孔体の一方の面にノズルを接近させ、このノズルから前記一方の面に向けて吐出させた活物質が他方の面にまでは貫通しないように充填されるとともに他方の面の少なくとも大部分の面には充填されていないものであって、前記一方の面には、全面に連続する流線形の凹部と凸部を点対称に交互に有し、前記正極板は前記一方の面を外側にして巻回されている。

【選択図】 図 2

BEST AVAILABLE COPY



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005821]

---

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府門真市大字門真1006番地
氏 名	松下電器産業株式会社

BEST AVAILABLE COPY

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**